

24

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/36864 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D01F 6/92 (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-R.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12684
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
2. November 2001 (02.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 54 422.3 3. November 2000 (03.11.2000) DE
- (71) Anmelder: ZIMMER AG [DE/DE]; Borsigallee 1, 60338 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder: WANDEL, Dietmar; Joh.-Machern-Strasse 4, 63456 Hanau (DE). DULLING, Achim; Ziegeleiweg 12, 51149 Köln (DE). MIRWALDT, Ulrich; Goethestrasse 131, 63477 Maintal (DE). KLEIN, Alexander; Im Bienen-garten 4, 55218 Ingelheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE SPINNING AND WINDING OF POLYESTER FILAMENTS USING A SPINNING ADDITIVE, POLYESTER FILAMENTS OBTAINED BY THE SPINNING METHOD, DRAW TEXTURING OF THE POLYESTER FILAMENTS AND BULKED POLYESTER FILAMENTS OBTAINED BY DRAW TEXTURING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SPINNEN UND AUFSPULEN VON POLYESTER-FILAMENTEN UNTER VERWENDUNG VON SPINNADDITIVEN, DURCH DAS SPINN-VERFAHREN ERHÄLTICHE POLYESTER-FILAMENTE, STRECKTEXTURIERUNG DER POLYESTER-FILAMENTE SOWIE DURCH DIE STRECKTEXTURIERUNG ERHÄLTICHE BAUSCHIGE POLYESTER-FILAMENTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production and winding of pre-oriented polyester filaments, comprising at least 90 wt. %, based on the total weight of polyester filament, polybutylene terephthalate (PBT) and/or polytrimethylene terephthalate (PTMT), preferably PTMT, characterised in that a) the spinning draft is set in the range 70 to 500, b) directly after exiting the spinning nozzle, the filaments run through a cooling delay zone of 30 mm to 200 mm in length, c) the filaments are cooled to below the solidification temperature, d) the filaments are bundled at a separation of between 500 mm and 2500 mm from the bottom face of the nozzle, e) the thread tension, before and between the drawing galettes is set to between 0.05 cN/dtex and 0.20 cN/dtex, f) the threads are wound with a thread tension of between 0.025 cN/dtex and 0.15 cN/dtex, g) the winding speed is set to between 2200 m/min and 6000 m/min and h) a polyester is used with 0.05 wt. % to 2.5 wt. %, based on the total weight of the filament, of added additive polymer as extensibility improver.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und zum aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT bestehen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß a) der Spinnverzug im Bereich 70 bis 500 eingestellt wird; b) die Filamente direkt nach Austritt aus der Spinn Düse eine Abkühlungsverzögerungszone von 30 mm bis 200 mm Länge durchlaufen; c) die Filamente unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt werden; d) die Filamente in einem Abstand zwischen 500 mm und 2500 mm von der Düsenunterseite gebündelt werden; e) die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten zwischen 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex eingestellt wird; f) der Faden mit einer Fadenspannung zwischen 0,025 cN/dtex bis 0,15 cN/dtex aufgespult wird; g) die Aufspulgeschwindigkeit zwischen 2200 m/min und 6000 m/min eingestellt wird; h) und ein Polyester eingesetzt wird, welchem 0,05 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments an Additiv-Polymer als Dehnungserhöhungsmittel beigemischt sind.

WO 02/36864 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von Polyester-Filamenten unter Verwendung von Spinnadditiven, durch das Spinn-Verfahren erhältliche Polyester-Filamente, Strecktexturierung der Polyester-Filamente sowie durch die Strecktexturierung erhältliche bauschige Polyester-Filamente**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten unter Verwendung von Spinnadditiven, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT, bestehen, sowie die durch das Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente. Des weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf Verfahren zur Strecktexturierung der gesponnenen und aufgespulten Polyester-Filamente sowie die durch die Strecktexturierung erhältlichen bauschigen Polyester-Filamente.

Die Herstellung von kontinuierlichen Polyester-Filamenten, insbesondere von Polyethylenterephthalat-(PET)-Filamenten, in einem zweistufigen Verfahren ist bereits bekannt. Dabei werden in der ersten Stufe glatte vororientierte Filamente gesponnen und aufgespult, die in einer zweiten Stufe fertig verstreckt und thermofixiert oder zu bauschigen Filamenten strecktexturiert werden.

Eine Übersicht hierüber liefert das Buch Synthetische Fasern von F. Fourné (1995), erschienen im Hanser-Verlag München. Allerdings wird nur die Herstellung von PET-Fasern beschrieben, wobei keine geschlossene Spinntechnologie sondern vielmehr eine Übersicht dargelegt wird, in der die unterschiedlichsten Merkmale beschrieben werden.

Die Faserherstellung verschiedener spinnbarer Polymere, unter anderem Polypropylen, Polyamiden, Polyester usw. ist Gegenstand der Anmeldeschrift DE-OS 38 19 913. Allerdings wird in den Beispielen nur die Herstellung von PET-Fasern beschrieben, wie dies der Temperatur entnommen werden kann, bei der das Polymer verarbeitet wird.

Bei der Herstellung von kontinuierlichen Polytrimethylterephthalat-(PTMT)- oder Polybutylterephthalat-(PBT)-Filamenten besteht das Problem, daß vororientierte Filamente sowohl direkt nach dem Spinnen und beim Aufspulen als auch mehrere Stunden nach dem Aufspulen beim Lagern in Umgebungstemperatur eine beachtliche Schrumpftneigung aufweisen, die zu einer Fadenverkürzung führt. Der Spulkörper wird dadurch zusammengepreßt, so daß es im Extremfall zu einem Festschrumpfen des Wickelkörpers auf dem Aufspuldorn kommt und der Wickelkörper nicht mehr abgenommen werden kann. Weiterhin bildet sich im Wickelkörper ein sogenannter Sattel mit harten Rändern und eingelaufenem Mittelteil aus. Dadurch werden textile Kenndaten der Filamente, wie beispielsweise der Uster stärker ungleichmäßig und es gibt Ablaufprobleme beim Abarbeiten der Wickel. Derartige Probleme treten bei der Verarbeitung von PET-Fasern nicht auf.

Weiterhin wird beobachtet, daß im Unterschied zu PET-Filamenten vororientierte PBT- oder PTMT-Filamente beim Lagern verstärkt altern. Es tritt eine Strukturverhärtung auf, die zu einem derart starken Absinken des Kochschrumpfes führt, daß eine Nachkristallisation nachgewiesen werden kann. Derartige PBT- oder PTMT-Filamente sind für die Weiterverarbeitung nur

bedingt geeignet, sie führen zu Fehlern bei der Strecktexturierung und zu einer signifikanten Erniedrigung der Reißfestigkeit des texturierten Garns.

Diese Unterschiede zwischen PET und PBT bzw. PTMT sind auf Struktur- und Eigenschaftsdifferenzen zurückzuführen, wie diese beispielsweise in Chemical Fibers Int., S. 53, Bd. 50 (2000) dargestellt sind und Thema auf dem 39. Int. Man-made Fibre Congress, vom 13. bis 15. Sept. in Dornbirn waren. So wird angenommen, daß unterschiedliche Kettenformationen für die Eigenschaftsdifferenzen verantwortlich sind.

Erste Ansätze zur Lösung dieser Probleme werden in der Patentanmeldung WO 99/27168 und dem europäischen Patent EP 0,731,196 B1 beschrieben. WO 99/27168 offenbart eine Polyester-Faser, die zu mindestens 90 Gew.-% aus Polytrimethylterephthalat besteht und einen Kochschrumpf zwischen 5 % und 16 % sowie eine Reißdehnung von 20 % bis 60 % aufweist. Die Herstellung der in WO 99/27168 beschriebenen Polyester-Faser erfolgt durch Spinnen und Verstrecken. Dabei werden Spinnabzugsgeschwindigkeiten von höchstens 2100 m/min angegeben. Das Verfahren ist aufgrund der niedrigen Spinnengeschwindigkeit unwirtschaftlich. Darüber hinaus sind die erhaltenen Polyester-Fasern, wie die angegebenen Kennzahlen belegen, stark kristallin und somit für Strecktexturierverfahren nur bedingt geeignet.

Das europäische Patent EP 0,731,196 B1 beansprucht ein Verfahren zum Spinnen, Verstrecken und Aufspulen eines synthetischen Fadens, bei dem der Faden nach der Verstreckung und vor dem Aufspulen zur Verminderung der Schrumpfeigung einer Wärmebehandlung unterworfen wird. Einsetzbare synthetische Fasern umfassen auch Polytrimethylterephthalat-Fasern. Gemäß EP 0,731,196 B1 erfolgt die Wärmebehandlung dadurch, daß der synthetische Faden in enger Nachbarschaft jedoch im wesentlichen ohne Berührung entlang einer langgestreckten Heizoberfläche geführt wird. Die Anwendung einer

Wärmebehandlung verteuert das Verfahren und liefert zudem synthetische Fäden mit hoher Kristallinität, die für Strecktexturierverfahren nur bedingt geeignet sind.

In dem Artikel von Dr. H. S. Brown und H. H. Chuah; "texturing of textile filament yarns based on polytrimethylene terephthalate" Chemical Fibers International, Volume 47, Febr. 1997, S. 72 - 74 wird die Strecktexturierung von vororientierten Polytrimethylenterephthalat-Filamenten bei Texturierungsgeschwindigkeiten von 450 m/min und 850 m/min beschrieben. Gemäß dieser Offenbarung ist die niedrigere Texturierungsgeschwindigkeit von 450 m/min für Polytrimethylenterephthalat-Filamente besser geeignet, da in diesem Fall Fasern mit besseren Materialeigenschaften erhalten werden. Die Reißfestigkeit der Polytrimethylenterephthalat-Fasern wird mit 26,5 cN/tex (Texturierungsgeschwindigkeit von 450 m/min) bzw. 29,15 cN/tex (Texturierungsgeschwindigkeit von 850 m/min) und die Reißdehnung mit 38,0 % (Texturierungsgeschwindigkeit von 450 m/min) bzw. 33,5 % (Texturierungsgeschwindigkeit von 850 m/min) angegeben.

Die Druckschrift WO 01/04393 beschreibt PTMT-Filamente, die einen Kochschrumpfung im Bereich von 3 bis 40% aufweisen. Dieser Wert wird jedoch direkt nach der Herstellung der Filamente bestimmt. Nach einer Lagerzeit von 4 Wochen unter Normalbedingungen nimmt dieser Wert unter 20 % ab, wie dies die beigefügte Figur 1 belegt.

Figur 1 beschreibt die Veränderung des Kochschrumpfunges für drei PTMT-POY-Spulen in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei Normalklima-Bedingungen. Hierbei wurde die Veränderung des POY-Kochschrumpfunges für drei Spulen mit unterschiedlichem Ausgangswert über die Lagerzeit bei normalen Klimabedingungen untersucht. Die Spulen Nr. 16 und 17 mit hohem Ausgangswert > 40% zeigen nach 4 Wochen einen Kochschrumpfung oberhalb von 30%, bevorzugt oberhalb von 40%. Falls der Ausgangswert des Kochschrumpfunges

jedoch geringer als 40% ist, so zeigt die Spule 18, daß dieser nach 4 Wochen Lagerzeit jedoch unter den kritischen Wert von 30% fällt.

Der Kochschrumpf ist ein Maß für die Verarbeitbarkeit und den Kristallisationsgrad der Fasern. Die in WO 01/04393 beschriebenen Fasern weisen Kunststoffe mit einem höheren Kristallisationsgrad auf, die sich wesentlich schlechter und nur bei niedrigerem Verstreckungsverhältnis und/oder niedrigerer Texturierungsgeschwindigkeit verarbeiten lassen.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Filamente aus PBT und/oder PTMT bestehen, zur Verfügung zu stellen, welches die Herstellung und das Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten auf einfache Art und Weise ermöglicht. Insbesondere sollten die vororientierten Polyester-Filamente Reißdehnungswerte im Bereich von 90 % – 165 %, eine hohe Gleichmäßigkeit bezüglich der Filament-Kennwerte sowie einen geringen Kristallisationsgrad aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten anzugeben, das großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist. Das erfindungsgemäße Verfahren sollte möglichst hohe Abzugsgeschwindigkeiten, vorzugsweise größer 2200 m/min und hohe Fadengewichte auf dem Spulkörper von mehr als 4 kg, erlauben.

Es war auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Lagerfähigkeit der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente zu verbessern. Diese sollten auch für eine längere Zeitspanne, beispielsweise 4 Wochen, lagerfähig sein. Ein Zusammenpreßen des Spulkörpers während der Lagerung, insbesondere ein Festschrumpfen des Wickelkörpers auf

dem Aufspuldorn sowie die Ausbildung eines Sattels mit harten Rändern und eingelaufenem Mittelteil sollte nach Möglichkeit unterbunden werden, so daß keine Ablaufprobleme beim Abarbeiten der Wickel auftreten.

Erfindungsgemäß sollten die vororientierten Polyester-Filamente auf einfache Art und Weise in einem Streck- oder Strecktexturierungsprozeß, insbesondere bei hohen Texturierungsgeschwindigkeiten, vorzugsweise größer 450 m/min, weiterverarbeitet werden können. Die durch die Strecktexturierung erhältlichen Filamente sollten hervorragende Materialeigenschaften aufweisen, z. B. eine hohe Reißfestigkeit von mehr als 26 cN/tex und eine hohe Reißdehnung von mehr als 30 % für HE-Filamente bzw. mehr als 36 % für SET-Filamente.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren zum Spinnen und Aufspulen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Das durch das Spinn-Verfahren erhältliche vororientierte Polyester-Filament wird im unabhängigen Produktanspruch beschrieben. Die Strecktexturierung des vororientierten Polyester-Filamentes wird im Verfahrensspruch 7 beansprucht, während sich die Produktansprüche 8 und 9 auf die durch die Strecktexturierung erhältlichen bauschigen Filamente beziehen.

Dadurch, daß bei einem Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT bestehen,

- a) der Spinnverzug im Bereich 70 bis 500 eingestellt wird,
- b) die Filamente direkt nach Austritt aus der Spinnndüse eine Abkühlungsverzögerungszone von 30 mm bis 200 mm Länge durchlaufen,



- c) die Filamente unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt werden,
- d) die Filamente in einem Abstand zwischen 500 mm und 2500 mm von der Düsenunterseite gebündelt werden,
- e) die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten zwischen 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex eingestellt wird,
- f) der Faden mit einer Fadenspannung zwischen 0,025 cN/dtex bis 0,15 cN/dtex aufgespult wird,
- g) die Aufspulgeschwindigkeit zwischen 2200 m/min und 6000 m/min eingestellt wird,
- h) und ein Polyester eingesetzt wird, welchem 0,05 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments an Additiv-Polymer als Dehnungserhöhungsmittel beigemischt sind,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise vororientierte Polyester-Filamente zur Verfügung zu stellen, die auch nach einer Lagerung bei Normalbedingungen für 4 Wochen ihre hervorragenden Materialeigenschaften bewahren. Eine signifikante Verschlechterung der Gleichmäßigkeitswerte des Fadens infolge einer Alterung bzw. ein Wickelschrumpf der gesponnenen Faser auf der Spule ist nicht zu beobachten.

Zugleich besitzt das erfindungsgemäße Verfahren eine Reihe weiterer Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- ⇒ Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar. Insbesondere erlaubt das Verfahren das Spinnen und Aufspulen bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 2200 m/min und die Herstellung hoher Fadengewichte auf dem Spulkörper von mehr als 4 kg.
- ⇒ Durch den Einsatz von Spinnadditiven können Abzugsgeschwindigkeiten von bis zu 6000 m/min erzielt werden. Hierdurch können die Anlagen besonders wirtschaftlich betrieben werden.

- ⇒ Die durch das Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente können somit auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig in einem Streck- bzw. einem Strecktexturierungsprozeß weiterverarbeitet werden. Dabei kann die Texturierung bei Geschwindigkeiten größer 450 m/min erfolgen.
- ⇒ Aufgrund der hohen Gleichmäßigkeit der durch das Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente ist es auf einfache Art und Weise möglich, einen guten Spulenaufbau einzustellen, der eine gleichmäßige und nahezu fehlerfreie Anfärbung und Weiterverarbeitung des vororientierten Polyester-Filaments erlaubt.
- ⇒ Die durch die Strecktexturierung erhältlichen Filamente weisen eine hohe Reißfestigkeit von mehr als 26 cN/tex und eine hohe Reißdehnung von mehr als 30 % für HE-Filamente bzw. mehr als 36 % für SET-Filamente auf.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT) bestehen. Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT) sind dem Fachmann bekannt. Polybutylenterephthalat (PBT) kann durch Polykondensation von Terephthalsäure mit äquimolaren Mengen an 1,4-Butandiol, Polytrimethylenterephthalat durch Polykondensation von Terephthalsäure mit äquimolaren Mengen an 1,3-Propandiol erhalten werden. Auch Mischungen der beiden Polyester sind denkbar. Erfindungsgemäß bevorzugt wird PTMT.

Die Polyester können sowohl Homo- als auch Copolymere sein. Als Copolymere kommen insbesondere solche in Frage, die neben wiederkehrenden PTMT- und/oder PBT-Einheiten noch bis zu 15 Mol-% bezogen auf alle Wiederholungseinheiten der Polyester Wiederholungseinheiten üblicher Comonomere, wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Polyethylenglykol, Isophthalsäure und/oder Adipinsäure, enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden jedoch Polyester-Homopolymere bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polyester können übliche Mengen weiterer Zusatzstoffe als Beimischungen, wie Katalysatoren, Stabilisatoren, Antistatika, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Farbstoffaufnahme-Modifikatoren, Lichtstabilisatoren, organische Phosphite, optische Aufheller und Mattierungsmittel enthalten. Vorzugsweise enthalten die Polyester 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments an Zusatzstoffen.

Weiterhin können die Polyester auch einen geringen Anteil, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filamentes, an Verzweigerkomponenten, enthalten. Zu den erfindungsgemäß bevorzugten Verzweigerkomponenten gehören unter anderem polyfunktionelle Säuren, wie Trimellitsäure, Pyromellitsäure, oder tri- bis hexavalente Alkohole, wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Glycerin, oder entsprechende Hydroxysäuren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden dem PBT und/oder PTMT 0,05 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments an Additiv-Polymeren als Dehnungserhöhungsmittel beigemischt. Erfindungsgemäß besonders geeignete Additivpolymere umfassen die nachfolgend genannten Polymere und/oder Copolymere:

1. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

A = Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$ , wobei R ein H-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe und R' ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest ist,

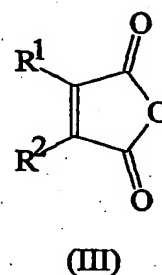
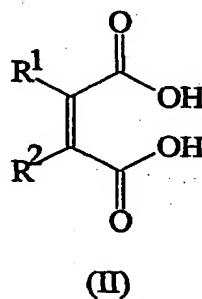
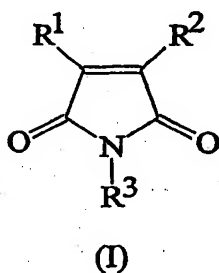
B = Styrol oder  $\text{C}_{1-3}$ -alkylsubstituierte Styrole,

wobei das Copolymer aus 60 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 40 Gew.-% B, vorzugsweise aus 83 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 17 Gew.-% B, und besonders bevorzugt aus 90 bis 98 Gew.-% A und 2 bis 10 Gew.-% B (Summe = 100 Gew.-%) besteht.

2. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

C = Styrol oder  $\text{C}_{1-3}$ -alkylsubstituierte Styrole,

D = eines oder mehrere Monomere der Formel I, II oder III



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils ein H-Atom oder ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest sind,

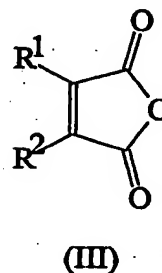
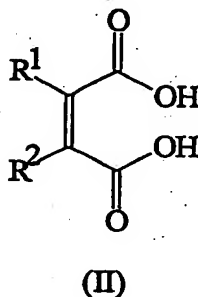
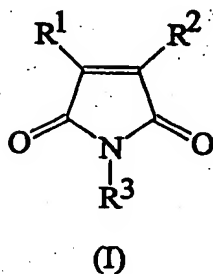
wobei das Copolymer aus 15 bis 95 Gew.-% C und 2 bis 80 Gew.-% D, vorzugsweise aus 50 bis 90 Gew.-% C und 10 bis 50 Gew.-% D und besonders bevorzugt aus 70 bis 85 -% C und 15 bis 30 Gew.-% D besteht, wobei die Summe aus C und D zusammen 100 Gew.-% ergibt.

3. Ein Copolymer, welches folgende Monomereinheiten enthält:

E = Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{COOR}'$ , wobei R ein H-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe und R' ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest ist,

F = Styrol oder  $\text{C}_{1-3}$ -alkylsubstituierte Styrole,

G = eines oder mehrere Monomere der Formel I, II oder III



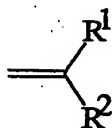
wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils ein H-Atom oder ein  $\text{C}_{1-15}$ -Alkylrest oder ein  $\text{C}_{5-12}$ -Cycloalkylrest oder ein  $\text{C}_{6-14}$ -Arylrest sind,

H = eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter mit E und/oder mit F und/oder G copolymerisierbarer Monomere aus der Gruppe, welche aus  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, die von E verschieden sind, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, halogensubstituierten Styrolen, Vinylethern, Isopropenylethern und Dienen besteht,

wobei das Copolymer aus 30 bis 99 Gew.-% E, 0 bis 50 Gew.-% F, >0 bis 50 Gew.-% G und 0 bis 50 Gew.-% H, vorzugsweise aus 45 bis 97 Gew.-% E, 0 bis 30 Gew.-% F, 3 bis 40 Gew.-% G und 0 bis 30 Gew.-% H und

besonders bevorzugt aus 60 bis 94 Gew.-% E, 0 bis 20 Gew.-% F, 6 bis 30 Gew.-% G und 0 bis 20 Gew.-% H besteht, wobei die Summe aus E, F, G und H zusammen 100 Gew.-% ergibt.

4. Ein Polymer aus folgender Monomereinheit:



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Substituenten bestehend aus den optionalen Atomen C, H, O, S, P und Halogenatomen sind und die Summe des Molekulargewichts von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mindestens 40 beträgt. Beispielhafte Monomereinheiten umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, und CH<sub>2</sub> = CR - COOR', wobei R ein H-Atom oder eine CH<sub>3</sub>-Gruppe und R' ein C<sub>1-15</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>5-12</sub>-Cycloalkylrest oder ein C<sub>6-14</sub>-Arylrest ist, sowie Styrol und C<sub>1-3</sub>-alkylsubstituierte Styrole.

Einzelheiten zur Herstellung dieser Substanzen sind in der Patentschrift WO 99/07 927 beschrieben.

Im Rahmen der Erfindung werden Additiv-Polymere und/oder Copolymere in Form von Perlpolymerisaten besonders bevorzugt, deren Teilchengröße in einem besonders günstigen Bereich liegt. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäß durch beispielsweise Einmischen in die Schmelze der Faserpolymeren zu verwendenden Additiv-Polymere und/oder Copolymere in Form von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 mm vor. Es sind jedoch auch größere oder kleinere Perlen oder Granulate einsetzbar. Die Additiv-Polymere und/oder Copolymere können auch bereits in Chips des Matrixpolymers enthalten sein, so daß eine Zudosierung entfällt.

Weiterhin werden Additiv-Polymere und/oder Copolymere bevorzugt, die amorph und in der Polyestermatrix unlöslich sind. Vorzugsweise besitzen sie eine Glasübergangstemperatur von 90 bis 200°C, wobei die Glasübergangstemperatur in bekannter Weise, vorzugsweise durch Differential-Scanning-Calorimetrie, bestimmt wird. Weitere Details können dem Stand der Technik, beispielsweise der Druckschrift WO 99/07927 entnommen werden, auf deren Offenbarung hiermit explizit Bezug genommen wird.

Bevorzugt wird das Additiv-Polymer und/oder Copolymer derart ausgewählt, daß das Verhältnis der Schmelzeviskositäten des Additiv-Polymers und/oder Copolymers und des Matrixpolymers 0,8:1 bis 10:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 8:1 beträgt. Dabei wird die Schmelzeviskosität in bekannter Weise mittels Oszillations-Rheometer bei einer Oszillationsfrequenz von 2,4 Hz und einer Temperatur, die gleich der Schmelztemperatur des Matrixpolymeren plus 28°C ist, gemessen. Für PTMT liegt die Meßtemperatur für die Schmelzeviskosität bei 255°C. Weitere Einzelheiten können wiederum der Druckschrift WO 99/07927 entnommen werden. Die Schmelzeviskosität des Additiv-Polymers und/oder Copolymers ist vorzugsweise höher als die des Matrixpolymers, und es hat sich gezeigt, daß die Wahl eines spezifischen Viskositätsbereichs für das Additiv-Polymer und/oder Copolymer und die Wahl des Viskositätsverhältnisses zur Optimierung der Eigenschaften des erzeugten Fadens beiträgt. Bei einem optimierten Viskositätsverhältnis ist eine Minimierung der Menge des Zusatzes an Additiv-Polymer und/oder Copolymer möglich, wodurch unter anderem auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert wird. Die zu verspinnende Polymermischung enthält vorzugsweise 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 2,0 Gew.-% Additiv-Polymer und/oder Copolymer.

Durch die Wahl des günstigen Viskositätsverhältnisses erreicht man eine enge Verteilung der Teilchengrößen des Additiv-Polymers und/oder Copolymers in der Polymer-Matrix mit der gewünschten Fibrillenstruktur des Additiv-Polymers

und/oder Copolymers im Faden. Die im Vergleich zum Matrixpolymer hohe Glasübergangstemperatur des Additiv-Polymers und/oder Copolymers stellt eine schnelle Verfestigung dieser Fibrillenstruktur im Spinnfaden sicher. Die maximalen Teilchengrößen des Additiv-Polymers und/oder Copolymers liegen dabei unmittelbar nach Austritt aus der Spinn Düse bei etwa 1000 nm, während die mittlere Teilchengröße 400 nm oder weniger beträgt. Nach dem Spinnverzug des Fadens erreicht man die günstige Fibrillenstruktur, bei der die Fäden mindestens 60 Gew.-% des Additiv-Polymers und/oder Copolymers in Form von Fibrillen mit Längen im Bereich von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  und Durchmessern im Bereich von 0,01 bis 0,5  $\mu\text{m}$  enthalten.

Die im Sinne der Erfindung einsetzbaren Polyester sind vorzugsweise thermoplastisch formbar und können zu Filamenten gesponnen und aufspult werden. Dabei sind solche Polyester besonders vorteilhaft, die eine Grenzviskositätszahl im Bereich von 0,70 dl/g bis 0,95 dl/g aufweisen.

Eine Polymerschmelze kann beispielsweise direkt aus dem Endreaktor einer Polykondensationsanlage entnommen werden oder aus festen Polymerchips in einem Aufschmelzextruder hergestellt werden,

Das Spinnadditiv kann in bekannter Weise unter anderem in schmelzflüssiger oder fester Form dem Matrixpolymer zudosiert, in diesem homogen verteilt und zu feinen Teilchen dispergiert werden. Vorteilhafterweise kann eine Vorrichtung gemäß DE 100 22 889 verwendet werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Schmelze bzw. Schmelzemischung des Polyesters mittels Spinnpumpen bei konstanter Drehzahl, wobei die Drehzahl nach bekannter Rechenformel so eingestellt wird, daß der gewünschte Fadentiter erhalten wird, in Düsenpakete gepreßt und durch die Düsenlöcher der Düsenplatte des Paketes zu schmelzflüssigen Filamenten extrudiert.



Die Schmelze kann beispielsweise in einem Extruder aus Polymerchips hergestellt werden, wobei es besonders günstig ist, die Chips vorher auf einen Wassergehalt  $\leq 30$  ppm, insbesondere auf einen Wassergehalt  $\leq 15$  ppm zu trocknen.

Die Temperatur der Schmelze, die gemeinhin als Spinnntemperatur bezeichnet und vor der Spinnpumpe gemessen wird, hängt vom Schmelzpunkt des eingesetzten Polymers bzw. der eingesetzten Polymermischung ab. Sie liegt vorzugsweise in dem durch Formel 1 gegebenen Bereich:

Formel 1:

$$T_m + 15^\circ\text{C} \leq T_{sp} \leq T_m + 45^\circ\text{C}$$

mit

$T_m$ : Schmelzpunkt des Polyesters [ $^\circ\text{C}$ ]

$T_{sp}$ : Spinnntemperatur [ $^\circ\text{C}$ ].

Die spezifizierten Parameter dienen der Beschränkung des hydrolytischen und/oder thermischen Viskositätsabbaus, der zweckmäßigerweise möglichst gering sein sollte. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Viskositätsabbau um weniger als 0,12 dl/g, insbesondere um weniger als 0,08 dl/g, erstrebenswert.

Die Homogenität der Schmelze hat einen direkten Einfluß auf die Materialeigenschaften der gesponnenen Filamente. Vorzugsweise verwendet man daher einen statischen Mischer mit mindestens einem Element, der nach der Spinnpumpe installiert ist, zur Homogenisierung der Schmelze.

Die von der Spinnntemperatur abhängige Temperatur der Düsenplatte wird durch deren sogenannte Begleitheizung geregelt. Als Begleitheizung kommen beispielsweise ein mit "Diphyl" beheizter Spinnbalken oder zusätzliche Konvektions- oder Strahlungsheizer in Frage. Üblicherweise liegt die Temperatur der Düsenplatten auf dem Niveau der Spinnntemperatur.

Eine Temperaturerhöhung an der Düsenplatte kann durch das Druckgefälle im Düsenpaket erreicht werden. Bekannte Ableitungen, wie beispielsweise K. Riggert "Fortschritte in der Herstellung von Polyester-Reifenkordgarn" Chemiefasern 21, Seite 379 (1971), beschreiben eine Temperaturerhöhung von etwa 4°C pro 100 bar Druckabfall.

Weiterhin ist es möglich, den Düsendruck durch den Einsatz loser Filtermedien, insbesondere von Stahlsand mit einer mittleren Körnung zwischen 0,10 mm und 1,2 mm, vorzugsweise zwischen 0,12 mm und 0,75 mm und/oder Filterronden, die aus Metallgeweben oder -vliesen mit einer Feinheit  $\leq 40 \mu$  hergestellt werden können, zu steuern.

Darüber hinaus trägt der Druckabfall im Düsenloch zum Gesamtdruck bei. Der Düsendruck wird vorzugsweise zwischen 80 bar und 450 bar, insbesondere zwischen 100 bar und 250 bar eingestellt.

Der Spinnverzug  $i_{sp}$ , d. h. der Quotient aus Abzugsgeschwindigkeit und Spritzgeschwindigkeit, wird gemäß US 5,250,245 über Formel 2 mit der Dichte des Polymers bzw. der Polymermischung, dem Düsenlochdurchmesser und dem Titer des Einzelfilaments berechnet:

Formel 2:

$$i_{sp} = 2,25 \cdot 10^5 \cdot (\delta \cdot \pi) \cdot D^2 (\text{cm}) / \text{dpf} (\text{den})$$

mit

$\delta$ : Dichte der Schmelze [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]; für PTMT = 1,12  $\text{g}/\text{cm}^3$

D: Düsenlochdurchmesser [cm]

dpf: Titer des Einzelfilamentes [den]

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt der Spinnverzug zwischen 70 und 500, vorzugsweise zwischen 100 und 250.

Das Längen-/Durchmesserverhältnis des Düsenlochs wird vorzugsweise zwischen 1,5 und 6 gewählt, insbesondere zwischen 1,5 und 4.

Die extrudierten Filamente durchlaufen eine Abkühlungsverzögerungszone. Direkt unterhalb des Düsenpaketes ist diese als Rücksprungzone ausgebildet, in der die aus den Düsenlöchern austretenden Filamente vor der direkten Einwirkung des Kühlgases bewahrt werden und in Verzug bzw. Abkühlung verzögert werden. Ein aktiver Teil des Rücksprungs ist als Versatz des Düsenpaketes in den Spinnbalken hinein ausgeführt, so daß die Filamente von beheizten Wandungen umgeben sind. Ein passiver Teil wird durch Isolierungsschichten und unbeheizte Rahmen gebildet. Die Längen des aktiven Rücksprungs liegen zwischen 0 bis 100 mm, die des passiven Teils zwischen 20 bis 120 mm, wobei eine Gesamtlänge von 30 - 200 mm, vorzugsweise 30 - 120 mm eingehalten wird.

Alternativ zu dem aktiven Rücksprung kann unterhalb des Spinnbalkens ein Nacherhitzer angebracht sein. Im Unterschied zum aktiven Rücksprung weist dann diese Zone mit zylindrischem oder rechteckigem Querschnitt mindestens eine vom Spinnbalken unabhängige Beheizung auf.

Bei radialen, den Faden konzentrisch umgebenden porösen Abkühlssystemen, kann die Abkühlungsverzögerung mit Hilfe zylinderförmiger Abdeckungen erreicht werden.

Anschließend werden die Filamente auf Temperaturen unterhalb ihrer Erstarrungstemperatur abgekühlt. Erfindungsgemäß bezeichnet die Erstarrungstemperatur die Temperatur, bei der die Schmelze in den festen Aggregatzustand übergeht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Filamente bis zu einer Temperatur abzukühlen, bei der sie im wesentlichen nicht mehr klebrig sind. Besonders vorteilhaft ist eine Abkühlung der Filamente auf Temperaturen unterhalb ihrer Kristallisationstemperatur, insbesondere auf Temperaturen, die unterhalb ihrer Glastemperatur liegen.

Mittel zur Abkühlung der Filamente sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Erfindungsgemäß besonders bewährt hat sich die Verwendung von Kühlgasen, insbesondere von gekühlter Luft. Die Kühlluft weist vorzugsweise eine Temperatur von 12°C bis 35°C, insbesondere 16°C bis 26°C auf. Die Geschwindigkeit der Kühlluft liegt vorteilhafterweise im Bereich von 0,20 m/sec bis 0,55 m/sec.

Zur Abkühlung der Filamente können beispielsweise Einzelfadensysteme verwendet werden, die aus einzelnen Kühlrohren mit perforierter Wandung bestehen. Durch aktive Kühlluftzufuhr oder auch durch Ausnutzung des Selbstansaugungseffekts von den Filamenten wird eine Abkühlung jedes einzelnen Filaments erzielt. Alternativ zu den Einzelrohren sind auch die bekannten Querstromanblasungssysteme einsetzbar.

Eine besondere Ausgestaltung des Abkühlungs- und Verzugsbereiches besteht darin, die aus der Verzögerungszone austretenden Filamente in einer Zone der Länge im Bereich von 10 bis 175 cm, vorzugsweise in einer Zone der Länge im Bereich von 10 - 80 cm Kühlluft zuzuführen. Dabei ist für Filamente mit einem Titer beim Aufspulen  $\leq 1,5$  dtex per Filament eine Zonenlänge im Bereich von 10 - 40 cm und für Filamente mit einem Titer zwischen 1,5 und 9,0 dtex per Filament eine Zonenlänge im Bereich von 20 - 80 cm besonders geeignet. Daran anschließend werden die Filamente und die sie begleitende Luft durch einen querschnittsreduzierten Kanal gemeinsam geleitet, wobei durch die Kontrolle der

Querschnittsverjüngung und der Dimensionierung in Fadenlaufrichtung ein Verhältnis der Luft- zur Fadengeschwindigkeit beim Abziehen von 0,2 bis 20 : 1, vorzugsweise 0,4 bis 5 : 1, eingestellt wird.

Nach der Abkühlung der Filamente auf Temperaturen unterhalb der Erstarrungstemperatur werden sie zu einem Faden gebündelt. Der erfindungsgemäß geeignete Abstand der Bündelung von der Düsenunterseite kann durch dem Fachmann bekannte Methoden zur Online-Messung der Fadengeschwindigkeit und/oder Fadentemperatur, beispielsweise mit einem Laser-Doppler-Anemometer der Firma TSI/D oder einer Infrarot-Kamera des Herstellers Goratec/D Typ IRRIS 160, ermittelt werden. Er beträgt 500 bis 2500 mm, vorzugsweise 500 bis 1800 mm. Dabei werden Filamente mit einem Titer  $\leq 3,5$  dtex vorzugsweise bei einem kleineren Abstand  $\leq 1500$  mm, dickere Filamente vorzugsweise bei einem größeren Abstand gebündelt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es zweckmäßig, daß vorzugsweise alle Oberflächen, die mit dem gesponnenen Filament in Kontakt kommen, aus besonders reibungsarmen Materialien gefertigt sind. Auf diese Art und Weise kann eine Flusenbildung weitgehend vermieden werden, es werden hochwertigere Filamente erhalten. Als für diesen Zweck besonders geeignet haben sich reibungsarme Oberflächen der Spezifikation "TriboFil" von der Firma Ceramtec/D erwiesen.

Die Bündelung der Filamente erfolgt in einem Ölerstein, der dem Faden die gewünschte Menge an Spinnpräparation gleichmäßig zuführt. Ein besonders geeigneter Ölerstein ist gekennzeichnet durch einen Einlaufteil, den Fadenkanal mit Öleintrittsöffnung und den Auslaufteil. Der Einlaufteil ist trichterförmig erweitert, so daß eine Berührung durch die noch trockenen Filamente vermieden wird. Der Auftreffpunkt der Filamente erfolgt innerhalb des Fadenkanals nach dem Zufluß der Präparation. Fadenkanal und Öleintrittsöffnung werden in der Breite dem Fadentiter und der Filamentanzahl angepaßt. Besonders gut bewährt

haben sich Öffnungen und Breiten im Bereich von 1,0 mm bis 4,0 mm. Der Auslaufteil des Ölers ist als Vergleichmäßigungsstrecke ausgebildet, die vorzugsweise Ölreservoir aufweist. Derartige Öler können beispielsweise von der Firma Cermatec/D oder Goulston/USA bezogen werden.

Die Gleichmäßigkeit des Ölauftrags kann erfindungsgemäß von großer Bedeutung sein. Sie kann beispielsweise mit einem Rossa-Meßgerät gemäß der in Chemiefasern/Textilindustrie, 42./94, Nov. 1992 auf Seite 896 beschriebenen Methode bestimmt werden. Vorzugsweise werden bei einer derartigen Vorgehensweise Werte für die Standardabweichung des Ölauftrags von weniger als 90 Digits, insbesondere von weniger als 60 Digits erhalten. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden Werte für die Standardabweichung des Ölauftrags von weniger als 45 Digits, insbesondere von weniger als 30 Digits. Dabei entspricht ein Wert für die Standardabweichung von 90 Digits bzw. 45 Digits ungefähr 6,2% bzw. 3,1 % des Variationskoeffizienten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, Leitungen und Pumpen zur Vermeidung von Gasblasen selbstentgasend auszulegen, da diese zu einer erheblichen Ölauftragsschwankung führen können.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein Entangling vor dem Aufspulen des Fadens. Dabei haben sich Düsen mit geschlossenen Garnkanälen als besonders geeignet erwiesen, da in solchen Systemen Verhakungen des Fadens im Einlegeschlitz auch bei niedriger Fadenspannung und hohem Luftdruck vermieden werden. Die Entanglingdüsen werden vorzugsweise zwischen Galetten angeordnet, wobei die Austrittsfadenspannung mittels unterschiedlicher Geschwindigkeit der Einlauf- und Auslauf-Galette geregelt wird. Sie sollte 0,20 cN/dtex nicht überschreiten und vorrangig Werte zwischen 0,05 cN/dtex und 0,15 cN/dtex aufweisen. Der Luftdruck der Entanglingluft liegt dabei zwischen 0,5 und 5,5 bar, bei Aufspulgeschwindigkeiten bis 3500 m/min bei maximal 3,0 bar.

Vorzugsweise werden Knotenzahlen von mindestens 10 n/m eingestellt. Dabei sind maximale Öffnungslängen kleiner 100 cm und Werte für den Variationskoeffizienten der Knotenzahl unterhalb von 100 % von besonderem Interesse. Vorteilhafterweise werden bei Anwendung von Luftdrücken über 1,0 bar Knotenzahlen  $\geq 15$  n/m erreicht, die durch eine hohe Gleichmäßigkeit gekennzeichnet sind, wobei der Variationskoeffizient kleiner gleich 70 % ist und die maximale Öffnungslänge 50 cm beträgt. In der Praxis haben sich Systeme vom Typ LD der Firma Temco/D, das Doppelsystem der Firma Slack & Parr/ USA, oder Düsen des Typs Polyjet der Firma Heberlein als besonders geeignet erwiesen.

Die Umfangsgeschwindigkeit der ersten Galetteneinheit wird als Abzugsgeschwindigkeit bezeichnet. Weitere Galettensysteme können angewendet werden, bevor der Faden im Wickleraggregat zu Wickelkörpern (Spulen) auf Hülsen aufgewickelt wird.

Stabile, fehlerfreie Fadenwickelkörper sind eine Grundvoraussetzung für fehlerfreies Abziehen des Fadens und für eine möglichst fehlerfreie Weiterverarbeitung. Daher wird im Rahmen des vorliegenden Verfahrens eine Aufspulspannung im Bereich von 0,025 cN/dtex – 0,15 cN/dtex, vorzugsweise im Bereich von 0,03 cN/dtex – 0,08 cN/dtex verwendet.

Ein wichtiger Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Einstellung der Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten. Bekannterweise setzt sich diese Spannung im wesentlichen aus der eigentlichen Orientierungsspannung nach Hamana, der Reibungsspannung an den Fadenführern und dem Öler und der Faden-Luft-Reibungsspannung zusammen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten im Bereich von 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex, vorzugsweise zwischen 0,08 cN/dtex und 0,15 cN/dtex.

Eine zu niedrige Spannung unterhalb von 0,05 cN/dtex ergibt nicht mehr den gewünschten Vororientierungsgrad. Überschreitet die Spannung 0,20 cN/dtex, so löst diese Spannung beim Aufspulen und Lagern der Spulen einen Memoryeffekt aus, der zur Verschlechterung der Fadenkenndaten führt.

Erfindungsgemäß wird die Spannung durch den Ölerabstand von der Düse, die Reibungsoberflächen und die Länge der Strecke zwischen Öler und Abzugsgalette geregelt. Diese Streckenlänge beträgt vorteilhafterweise nicht mehr als 6,0 m, vorzugsweise weniger als 2,0 m, wobei die Spinnerei und die Abzugsmaschine durch Parallelbauweise derart angeordnet sind, daß ein gerader Fadenlauf gewährleistet ist.

Durch die geometrischen Parameter wird auch die Konditionierzeit des Fadens zwischen Bündelungspunkt und Aufspulung beschrieben. Die schnell ablaufende Relaxation während dieser Zeit beeinflusst die Güte des Spulenaufbaus.

Vorzugsweise wird die derart definierte Konditionierzeit zwischen 50 und 200 ms gewählt.

Die Aufspulgeschwindigkeit des POYs liegt erfindungsgemäß zwischen 2200 m/min und 6000 m/min. Vorzugsweise wird eine Geschwindigkeit zwischen 2500 m/min und 6000 m/min gewählt. Besonders bevorzugt werden die Polymermischungen bei Geschwindigkeiten im Bereich von 3500 m/min bis 6000 m/min aufgespult.

Vorteilhafterweise wird während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Umgebung des Fadenwickels eine Temperatur  $\leq 45^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen 12 und  $35^{\circ}\text{C}$ , und eine relative Feuchte von 40 - 85 % eingestellt. Weiterhin ist es zweckmäßig die POY-Spulen mindestens 4 Stunden bei 12 bis  $35^{\circ}\text{C}$  und einer relativen Feuchte von 40-85% vor der Weiterverarbeitung zu lagern.



Das erfindungsgemäße Filament weist nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen

- a) eine Reißdehnung zwischen 90 und 165 %, vorzugsweise zwischen 90 und 135 %
- b) einen Kochschrumpf von mindestens 30 %, vorzugsweise  $\geq 40\%$ ,
- c) einen Normal-Uster unterhalb von 1,1 %, vorzugsweise kleiner 0,9 %,
- d) eine Doppelbrechung zwischen 0,030 und 0,058,
- e) eine Dichte kleiner  $1,35 \text{ g/cm}^3$ , vorzugsweise kleiner  $1,33 \text{ g/cm}^3$ ,
- f) einen Variationskoeffizienten der Reißlast  $\leq 4,5 \%$ , vorzugsweise  $\leq 2,5 \%$  und
- g) einen Variationskoeffizienten der Reißdehnung  $\leq 4,5 \%$ , vorzugsweise  $\leq 2,5 \%$  auf.

Dabei ist der Begriff "Normalbedingungen" dem Fachmann bekannt und über die Norm DIN 53802 definiert. Unter "Normalbedingungen" gemäß DIN 53802 beträgt die Temperatur  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  und die relative Feuchte  $65 \pm 2 \%$ .

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es darüber hinaus besonders vorteilhaft, daß der Kochschrumpf direkt nach dem Aufspulen gemessen zwischen 50 und 65% liegt und nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen mindestens 30 %, vorzugsweise  $\geq 40 \%$  beträgt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß derart hergestellte POY-Spulen sich hervorragend weiterverarbeiten lassen.

Verfahren zur Bestimmung der angegebenen Materialkenngrößen sind dem Fachmann bestens bekannt. Sie können der Fachliteratur entnommen werden. Obwohl die meisten Parameter auf unterschiedliche Art und Weise ermittelt werden können haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung die nachfolgenden Methoden zur Bestimmung der Filament-Kenngrößen als besonders zweckmäßig erwiesen:

Die intrinsische Viskosität wird im Kapillarviskosimeter der Firma Ubbelohde bei 25°C gemessen und nach bekannter Formel berechnet. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Phenol/1,2-Dichlorbenzol im Gewichtsverhältnis 3:2 verwendet. Die Konzentration der Lösung beträgt 0,5 g Polyester auf 100 ml Lösung.

Zur Ermittlung des Schmelzpunktes, der Kristallisations- und der Glas temperatur wird ein Kalorimeter-DSC-Gerät der Firma Mettler verwendet. Dabei wird die Probe zunächst bis 280°C erwärmt und aufgeschmolzen und danach abgeschreckt. Die DSC-Messung erfolgt im Bereich von 20°C bis 280°C mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Temperaturgrößen werden durch den Prozessor ermittelt.

Die Bestimmung der Dichte von Filamenten erfolgt in einer Dichte-Gradienten-Säule bei einer Temperatur von  $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Als Reagenz werden n-Heptan ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) und Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ) verwendet. Das Ergebnis der Dichtemessung kann zur Berechnung des Kristallinitätsgrades verwendet werden, in dem man die Dichte des amorphen Polyesters  $D_a$  und die Dichte des kristallinen Polyesters  $D_k$  zugrunde legt. Die entsprechende Berechnung ist literaturbekannt, beispielsweise gilt für PTMT  $D_a = 1,295 \text{ g/cm}^3$  und  $D_k = 1,429 \text{ g/cm}^3$ .

Der Titer wird mit einer Präzisionsweise und einer Wägeeinrichtung in bekannter Weise ermittelt. Dabei beträgt die Vorspannung zweckmäßigerweise für vororientierte Filamente (POYs) 0,05 cN/dtex und für texturiertes Garn (DTY) 0,2 cN/dtex.

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in einem Statimat-Meßgerät bei folgenden Bedingungen ermittelt; die Einspannlänge beträgt 200 mm für POY bzw. 500 mm für DTY, die Meßgeschwindigkeit beträgt 2000 mm/min für POY bzw. 1500 mm/min für DTY, die Vorspannung beträgt 0,05 cN/dtex für POY bzw. 0,2 cN/dtex für DTY. Durch Division der Werte für die maximale Reißlast durch den Titer wird die Reißfestigkeit bestimmt, und die Reißdehnung wird bei maximaler Last ausgewertet.

Zur Bestimmung des Kochschrumpfes werden Stränge von Filamenten spannungslos in Wasser bei  $95 \pm 1^\circ\text{C}$  für  $10 \pm 1$  min behandelt. Die Stränge werden mittels einer Weife mit einer Vorspannung von 0,05 cN/dtex für POY bzw. 0,2 cN/dtex für DTY hergestellt; die Längenmessung der Stränge vor und nach der Temperaturbehandlung erfolgt bei 0,2 cN/dtex. Aus dem Längenunterschied wird in bekannter Weise der Kochschrumpf berechnet.

Die Ermittlung der Doppelbrechung erfolgt gemäß der in DE 19,519,898 beschriebenen Vorgehensweise. Daher wird in diesem Zusammenhang explizit auf die Offenbarung von DE 19,519,898 Bezug genommen.

Die Kräuselkennwerte der texturierten Filamente werden nach DIN 53840, Teil 1 mit dem Texturmaten der Firma Stein/D bei  $120^\circ\text{C}$  Entwicklungstemperatur gemessen.

Die Normal-Usterwerte werden mit dem Uster-Tester 4-CX ermittelt und als Uster-%-Werte angegeben. Dabei beträgt bei einer Prüfungsgeschwindigkeit von 100 m/min die Prüfzeit 2,5 min.

Das erfindungsgemäße POY kann auf einfache Art und Weise weiterverarbeitet, insbesondere strecktexturiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Strecktexturierung vorzugsweise bei einer Texturiergeschwindigkeit von mindestens 500 m/min, besonders bevorzugt bei einer Texturiergeschwindigkeit von mindestens 700 m/min. Das Verstreckverhältnis ist vorzugsweise mindestens 1:1,35, insbesondere mindestens 1:1,40. Dabei hat sich die Strecktexturierung auf einer Maschine vom Hochtemperatur-Heizer-Typ, wie beispielsweise die AFK der Firma Barmag, als besonders zweckmäßig erwiesen.

Die derart hergestellten bauschigen Filamente weisen eine geringe Anzahl an Flusen und nach dem Anfärben unter Kochbedingungen mit einem

Dispersionfarbstoff ohne Carrier eine exzellente Farbtiefe und Farbgleichmäßigkeit auf.

Erfindungsgemäß hergestellte bauschige SET-Filamente besitzen vorzugsweise eine Reißfestigkeit von mehr als 26 cN/tex und eine Reißdehnung von mehr als 36%. Bei bauschigen HE-Filamenten, die ohne Temperaturanwendung in einem zweiten Heizer erhältlich sind, beträgt die Reißfestigkeit vorzugsweise mehr als 26 cN/tex und die Reißdehnung mehr als 30 %.

Das Bausch- und Elastizitätsverhalten der erfindungsgemäßen Filamente ist hervorragend.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiele 1 bis 3

#### Spinnen und Aufspulen

PTMT-Chips mit einer intrinsischen Viskosität von 0,93 dl/g, einer Schmelzeviskosität von 325 Pa s (gemessen bei 2,4 Hz und 255°C), einem Schmelzpunkt von 227°C, einer Kristallisationstemperatur von 72°C und einer Glasübergangstemperatur von 45°C wurden bei einer Temperatur von 130°C in einem Taumeltrockner auf einen Wassergehalt von 11 ppm getrocknet.

Die Chips wurden in einem 3E4-Extruder der Firma Barmag aufgeschmolzen, so daß die Temperatur der Schmelze 255°C betrug. Dieser Schmelze wurden verschiedene Mengen an Polymethylmethacrylat des Handelstyps Plexiglas 7N der Firma Röhm GmbH / D als Dehnungserhöhungsadditiv hinzugefügt, welches zuvor auf eine Restfeuchte von weniger als 0,1 % getrocknet wurde.

Das Additiv-Polymer wurde hierzu mittels eines Aufschmelzextruders aufgeschmolzen und mit einer Zahnradosierpumpe der Einspeiseeinrichtung zugeführt und dort durch eine Injektionsdüse in Flußrichtung der Polyesterkomponente zugeführt. In einem statischen Mischer der Fa. Sulzer, Typ SMX mit 15 Elementen und einem Innendurchmesser von 15 mm wurden beide Schmelzen homogen miteinander vermischt und fein dispergiert.

Die Schmelzeviskosität vom Typ Plexiglas 7N betrug 810 Pa s (2,4 Hz, 255°C), womit das Verhältnis aus Additiv- und Polyesterschmelzeviskosität 2,5 : 1 betrug.

Die transportierte Schmelzemenge betrug 63 g/min bei einer Verweilzeit von 6 min, die von der Spinnpumpe dem Düsenpaket zudosierte Menge wurde derart eingestellt, daß der POY-Titer etwa 102 dtex betrug. Es wurden verschiedene Aufspulgeschwindigkeiten eingestellt. Nach der Spinnpumpe vor Eintritt in das Düsenpaket war ein Element statischer Mischer, Typ HD-CSE mit 10 mm Innendurchmesser der Firma Fluitec installiert. Die Begleitheizungen von Produktleitung und Spinnblock, der die Pumpe und das Düsenpaket enthielt, waren auf 255°C eingestellt. Das Düsenpaket enthielt als Filtermedien Stahlsand der Körnung 350-500 µm mit einer Höhe von 30 mm sowie einen 20 µm Vlies- und einen 40 µm Gewebefilter. Die Schmelze wurde durch eine Düsenplatte von 80 mm Durchmesser und 34 Löchern mit einem Durchmesser von 0,25 mm und einer Länge von 1,0 mm extrudiert. Der Düsendruck betrug etwa 120-140 bar.

Die Abkühlungsverzögerungszone hatte eine Länge von 100 mm, wobei 30 mm beheizte Wandung und 70 mm Isolation und unbeheizter Rahmen waren. Die Schmelzefäden wurden daran anschließend in einem Blasschacht mit Querstromanblasung einer Blaslänge von 1500 mm abgekühlt. Die Kühlluft hatte eine Geschwindigkeit von 0,35 m/sec, eine Temperatur von 18°C und eine relative Feuchte von 80%. Der Erstarrungspunkt der Filamente lag in einem Abstand von etwa 800 mm unterhalb der Spinndüse.

Mit Hilfe eines Fadenölers in einem Abstand von 1050 mm von der Düse wurden die Fäden mit Spinnpräparation versehen und gebündelt. Der Öler war mit einer TriboFil-Oberfläche ausgeführt und hatte eine Zulauföffnung von 1 mm Durchmesser. Die aufgetragene Präparationsmenge betrug 0,40 % bezogen auf das Fadengewicht.

Der gebündelte Faden wurde dann der Aufspulmaschine zugeführt. Der Abstand zwischen Öler und erster Abzugsgalette betrug 3,2 m. Die Konditionierzeit lag zwischen 105 und 140 ms. Ein Galettenpaar wurde vom Faden S-förmig umschlungen. Zwischen den Galetten war eine Temco-Entanglingdüse installiert, die mit einem Luftdruck von 1,5 bar betrieben wurde. Entsprechend der Geschwindigkeitseinstellung wurde die Aufspulgeschwindigkeit des Wicklers vom Typ SW6 der Firma Barmag derart eingestellt, daß die Aufspulfadenspannung 5 cN betrug. Das Raumklima war auf 24°C bei 60 % relative Luftfeuchtigkeit eingestellt, so daß sich in der Umgebung des Fadenwickels eine Temperatur von etwa 34°C einstellte.

Für alle Additiv-Zugabemengen wurde eine signifikante Erhöhung der Produktivität erzielt. Es wurden 10 kg-Spulen hergestellt, die sich problemlos vom Spuldorn abnehmen ließen. Die POY-Garne zeichnen sich durch eine gute zeitliche Konstanz der Garneigenschaften über die Lagerzeit von 4 Wochen bei Normalklima gemäß DIN 53802 aus. Der Kochschrumpf wurde direkt nach dem Spinnen und Aufspulen im Bereich von 51-54% ermittelt. Die Texturierbarkeit und die erzielte Anfärbegleichmäßigkeit waren hervorragend. Das anzuwendende Verstreckungsverhältnis war überraschend hoch für die angewendeten POY-Geschwindigkeiten.

Die weiteren Parameter und Kenndaten sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt.

Tabelle 1: Versuchsparameter

Versuchsparameter	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Additivkonzentration [%]	0,5	0,7	1,0
Abzugsgeschwindigkeit [m/min]	3011	3520	4022
Aufspulgeschwindigkeit [m/min]	3005	3500	4000
Spinnverzug	183	182	181
Fadenspannungen			
vor Galetten <sup>1</sup> [cN]	13	15,5	16
zwischen Galetten <sup>1</sup> max [cN]	12	13	12,5
vor Galetten <sup>2</sup> [cN/dtex]	0,13	0,15	0,16
zwischen Galetten <sup>2</sup> max [cN/dtex]	0,11	0,13	0,12
Aufspulfadenspannung <sup>1</sup> [cN]	6,3	5,9	6,4
Aufspulfadenspannung <sup>2</sup> [cN/dtex]	0,062	0,058	0,062

<sup>1</sup>: absolut<sup>2</sup>: bezogen auf den TiterTabelle 2: Materialeigenschaften der vororientierten PTMT-Filamente<sup>1</sup>

Materialeigenschaften	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Titer [dtex]	102	102,5	103
Reißfestigkeit [cN/tex]	20,2	21,8	22,3
Reißdehnung [%]	132,7	115,4	98,2
Normal-Uster [%]	0,80	0,90	0,94
Kochschrumpf [%]	48	44	38
Doppelbrechung • 10 <sup>3</sup> Δn	36	47	51
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,315	1,318	1,320
CV-Reißlast [%]	1,7	1,5	2,1
CV-Reißdehnung [%]	1,9	1,9	3,3

CV: Variationskoeffizient

<sup>1</sup>: nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen gemessen

### Strecktexturierung

Die PTMT-Filament-Spulen wurden vier Wochen in Normal-Klima gemäß DIN 53802 gelagert und dann einer Strecktexturiermaschine der Firma Barmag, Typ FK6-S-900, vorgelegt. Die Versuchsparameter der Strecktexturierung zur Herstellung sogenannter SET-Filamente sind in Tabelle 3, die Materialeigenschaften der resultierenden bauschigen SET-Filamente sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Texturierfehler wurden mittels UNITENS der Firma Barmag erfaßt bei folgenden Grenzwerteinstellungen: UP/LP = 3,0 cN, UM/LM = 6,0 cN.

**Tabelle 3: Versuchsparameter der Strecktexturierung**

<b>Versuchsparameter</b>	<b>Beispiel 1</b>	<b>Beispiel 2</b>	<b>Beispiel 3</b>
Geschwindigkeit [m/min]	700	700	700
Verstreckverhältnis	1 : 1,70	1 : 1,60	1 : 1,44
D/Y-Verhältnis	2,1	2,1	2,1
Temp.-Heizer 1 [°C]	155	155	155
Temp.-Heizer 2 [°C]	160	160	160
Texturierfehler [n/10 km]	0	0	0
Fadenspannung			
F <sup>1</sup> , vor Aggregat [cN]	17	18	19
F <sup>2</sup> , nach Aggregat [cN]	19	21	21
F <sup>2</sup> -CV [%]	0,78	0,93	0,89

F<sup>2</sup>-CV: Variationskoeffizient von F<sup>2</sup>



Tabelle 4: Materialeigenschaften der strecktexturierten Filamente

Materialeigenschaften		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Titer	[dtex]	67	69	79
Reißfestigkeit	[cN/tex]	26,9	29,6	28,2
Reißdehnung	[%]	38,6	37,8	38,0
visuelle Anfärbungs- beurteilung		gleichmäßig	gleichmäßig	gleichmäßig
Kräuselbeständigkeit	[%]	84	85	79
Einkräuselung	[%]	25	24	23

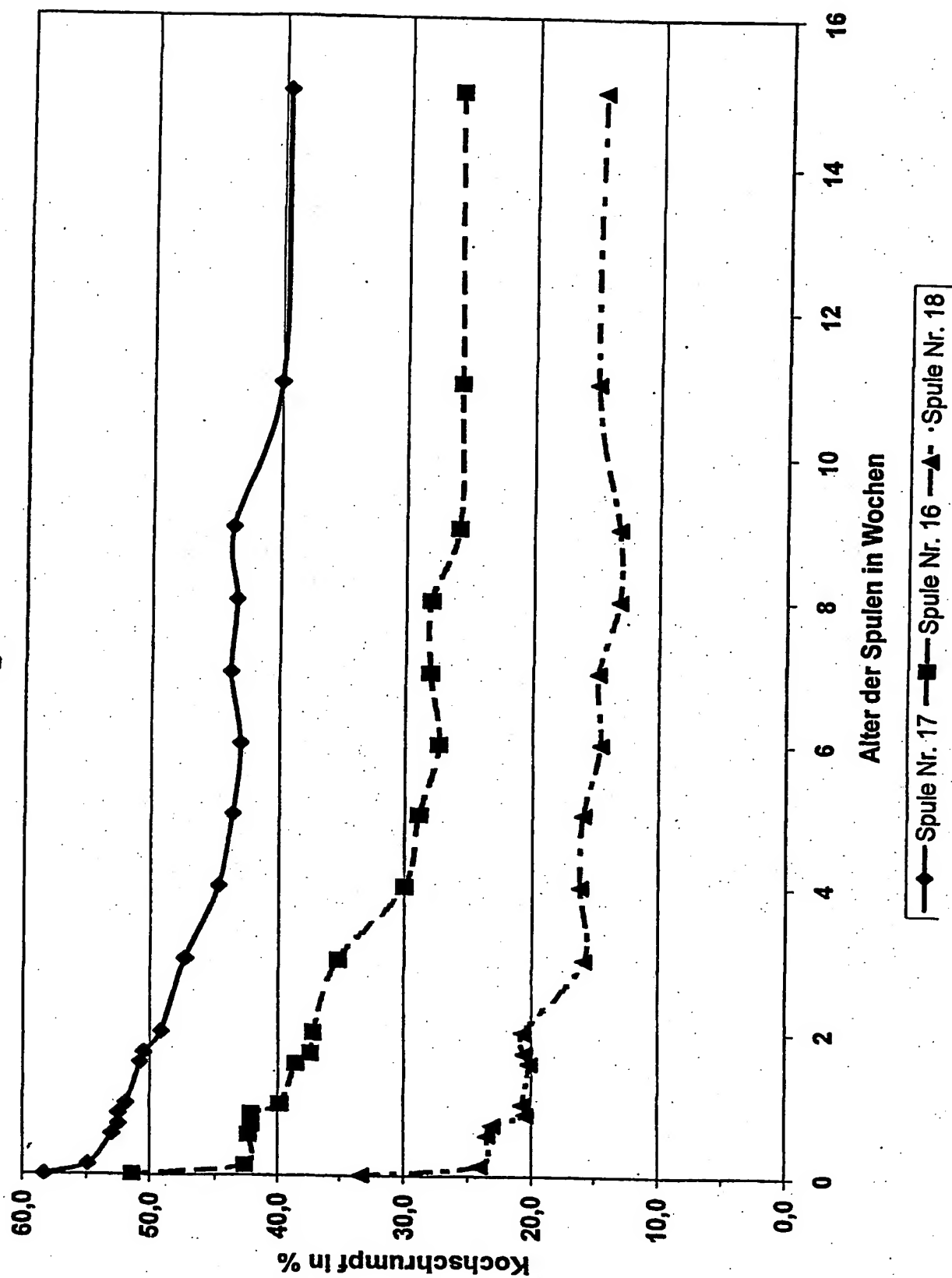
## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) der Spinnverzug im Bereich 70 bis 500 eingestellt wird,
  - b) die Filamente direkt nach Austritt aus der Spinndüse eine Abkühlungsverzögerungszone von 30 mm bis 200 mm Länge durchlaufen,
  - c) die Filamente unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt werden,
  - d) die Filamente in einem Abstand zwischen 500 mm und 2500 mm von der Düsenunterseite gebündelt werden,
  - e) die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten zwischen 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex eingestellt wird,
  - f) der Faden mit einer Fadenspannung zwischen 0,025 cN/dtex bis 0,15 cN/dtex aufgespult wird,
  - g) die Aufspulgeschwindigkeit zwischen 2200 m/min und 6000 m/min eingestellt wird
  - h) und ein Polyester eingesetzt wird, welchem 0,05 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments an Additiv-Polymer als Dehnungserhöhungsmittel beigemischt sind.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß PBT und/oder PTMT mit einer Grenzviskositätszahl im Bereich von 0,7 dl/g bis 0,95 dl/g eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufspulen in der Umgebung des Fadenwickels eine Temperatur  $\leq 45^{\circ}\text{C}$  eingestellt wird

4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die POY-Spulen mindestens 4 Stunden bei 12-35°C und 40-85 % relativer Feuchte vor der Weiterverarbeitung lagert.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufspulgeschwindigkeit zwischen 2500 m/min und 6000 m/min einstellt.
6. Vororientierte Polyester-Filamente erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen gemäß DIN 53802
  - a) eine Reißdehnung zwischen 90 % und 165 %,
  - b) einen Kochschrumpf von mindestens 30 %,
  - c) einen Normal-Uster unterhalb von 1,1 %,
  - d) eine Doppelbrechung zwischen 0,030 und 0,058,
  - e) eine Dichte kleiner 1,35 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise kleiner 1,33 g/cm<sup>3</sup>
  - f) einen Variationskoeffizienten der Reißlast  $\leq 4,5$  % und
  - g) einen Variationskoeffizienten der Reißdehnung  $\leq 4,5$  % aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von bauschigen Polyester-Filamenten, dadurch gekennzeichnet, daß man Filamente gemäß Anspruch 6 in einer Strecktexturiermaschine bei einer Geschwindigkeit von mindestens 500 m/min und einem Verstreckverhältnis von mindestens 1:1,35 zu einem bauschigen Faden verarbeitet.
8. Bauschige Polyester-SET-Filamente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß deren Reißfestigkeit mehr als 26 cN/tex und die Reißdehnung mehr als 36% beträgt.

9. Bauschige Polyester-HE-Filamente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß deren Reißfestigkeit mehr als 26 cN/tex und die Reißdehnung mehr als 30 % beträgt.

Figur 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D01F6/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 020136 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 23 January 2001 (2001-01-23) abstract & WO 01 04393 A 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application	1-9
A	EP 1 033 422 A (ASAHI CHEMICAL IND) 6 September 2000 (2000-09-06) the whole document & WO 99 27168 A 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application	1-9
P, A	WO 01 66836 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13 September 2001 (2001-09-13) the whole document	1-9

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2002

Date of mailing of the international search report

21/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12684

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 975 488 A (PATTERSON JOSEPH H) 17 August 1976 (1976-08-17) the whole document	1-9
A	WO 99 07927 A (DEGUSSA ; LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application the whole document	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12684

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001020136	A	23-01-2001	AU 5852800 A WO 0104393 A1	30-01-2001 18-01-2001
EP 1033422	A	06-09-2000	JP 11172526 A EP 1033422 A1 US 6284370 B1 WO 9927168 A1 TW 426760 B	29-06-1999 06-09-2000 04-09-2001 03-06-1999 21-03-2001
WO 0166836	A	13-09-2001	US 6287688 B1 EP 1175521 A1 WO 0166836 A1 US 2001030378 A1 US 2001031356 A1	11-09-2001 30-01-2002 13-09-2001 18-10-2001 18-10-2001
US 3975488	A	17-08-1976	US 3822334 A	02-07-1974
WO 9907927	A	18-02-1999	DE 19733799 A1 DE 19747867 A1 AU 738811 B2 AU 8978798 A BR 9811834 A CN 1268984 T WO 9907927 A1 EP 1002146 A1 JP 2001512793 T PL 338374 A1 SK 1202000 A3 TW 396218 B US 5962131 A	11-02-1999 06-05-1999 27-09-2001 01-03-1999 15-08-2000 04-10-2000 18-02-1999 24-05-2000 28-08-2001 23-10-2000 09-10-2000 01-07-2000 05-10-1999



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D01F6/92

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 020136 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 23. Januar 2001 (2001-01-23) Zusammenfassung & WO 01 04393 A 18. Januar 2001 (2001-01-18) in der Anmeldung erwähnt	1-9
A	EP 1 033 422 A (ASAHI CHEMICAL IND) 6. September 2000 (2000-09-06) das ganze Dokument & WO 99 27168 A 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt  -/-	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Tarriada Torrell, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12684

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEFÜHRTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO 01 66836 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13. September 2001 (2001-09-13) das ganze Dokument	1-9
A	US 3 975 488 A (PATTERSON JOSEPH H) 17. August 1976 (1976-08-17) das ganze Dokument	1-9
A	WO 99 07927 A (DEGUSSA ; LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18. Februar 1999 (1999-02-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001020136 A	23-01-2001	AU 5852800 A WO 0104393 A1	30-01-2001 18-01-2001
EP 1033422 A	06-09-2000	JP 11172526 A EP 1033422 A1 US 6284370 B1 WO 9927168 A1 TW 426760 B	29-06-1999 06-09-2000 04-09-2001 03-06-1999 21-03-2001
WO 0166836 A	13-09-2001	US 6287688 B1 EP 1175521 A1 WO 0166836 A1 US 2001030378 A1 US 2001031356 A1	11-09-2001 30-01-2002 13-09-2001 18-10-2001 18-10-2001
US 3975488 A	17-08-1976	US 3822334 A	02-07-1974
WO 9907927 A	18-02-1999	DE 19733799 A1 DE 19747867 A1 AU 738811 B2 AU 8978798 A BR 9811834 A CN 1268984 T WO 9907927 A1 EP 1002146 A1 JP 2001512793 T PL 338374 A1 SK 1202000 A3 TW 396218 B US 5962131 A	11-02-1999 06-05-1999 27-09-2001 01-03-1999 15-08-2000 04-10-2000 18-02-1999 24-05-2000 28-08-2001 23-10-2000 09-10-2000 01-07-2000 05-10-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**